#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2005 年7 月14 日 (14.07.2005)

**PCT** 

# (10) 国際公開番号 WO 2005/064987 A1

(51) 国際特許分類7:

H04R 7/02

PCT/JP2004/019214

(21) 国際出願番号: (22) 国際出願日:

2004年12月22日(22.12.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願 2003-433891

2003 年12 月26 日 (26.12.2003) JP

- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): オ-ジー株式会社 (OG CORPORATION) [JP/JP]; 〒 5328555 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目1番43号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 安ヶ平 吉朗 (YASUGAHIRA, Kichiro) [JP/JP]; 〒4160942 静岡県富 士市上横割 2 5 8-7 Shizuoka (JP). 高橋 健 (TAKA-HASHI, Ken) [JP/JP]; 〒5328555 大阪府大阪市淀川区 宮原4丁目1番43号 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 藤本 昇,外(FUJIMOTO, Noboru et al.); 〒 5420081 大阪府大阪市中央区南船場 1 丁目 1 5 番 14号 堺筋稲畑ビル2階 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護 が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  $\exists - \neg \neg '$  (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATERPROOF VIBRATING PLATE FOR SPEAKER

(54) 発明の名称: スピーカ防水振動板

(57) Abstract: A speaker which uses a waterproof vibrating plate manufactured by a method comprising forming a water-repelling layer comprising a wax on the surface of a paper pulp in a suspension of the paper pulp by the use of a wax-based emulsion, then forming a binder layer comprising a rosin or an alkyl ketene dimer on the surface of said water-repelling layer in said suspension by the use of a sizing agent based on a rosin or an alkyl ketene dimer, and further forming an oil-repelling layer comprising a fluorinecontaining resin on the surface of said binder layer in said suspension by the use of a fluorine-containing resin emulsion, followed by paper-making, forming and heat-drying.

(57) 要約: 紙パルプの懸濁液中でワックス系エマルジョンを用いて、該紙パルプ表面にワックスを含んでなる撥 🗖 水層を形成させ、次いで該懸濁液中でロジン系サイズ剤或いはアルキルケテンダイマー系サイズ剤を用いて、該撥 水層表面にロジン或いはアルキルケテンダイマーを含んでなるバインダー層を形成させ、更に該懸濁液中でフッ素 系樹脂エマルジョンを用いて、該バインダー層表面にフッ素系樹脂を含んでなる撥油層を形成させた後、抄紙成型 し加熱乾燥した防水振動板が用いられてなるスピーカを提供する。



5/0649

# 明細書

スピーカ防水振動板

技術分野

[0001] 本発明は、各種音響機器に利用される防水性に優れるスピーカに関するものである。

背景技術

- [0002] 車載用のドアマウントスピーカ等に用いられるスピーカは、例えば雨天時・洗車時に おけるドアの開閉や窓の開閉等によって、雨水・車洗浄用シャンプー水溶液がかか る虞があるため、該振動板内部への水の侵入を防止する防水性が要求されている。
- [0003] このような防水性を有するスピーカの製造方法としては、水溶液中に懸濁させた紙パルプを抄紙して成型し成型板とした後、フッ素系樹脂を溶解させた有機溶剤の加工液に浸漬する外添方式(ディビング)が主流である。
- [0004] しかし、該外添方式は、水系で処理される抄紙工程の後に、油系で処理される別の工程が必要となり、製造が煩雑であるという問題を有しており、またフッ素系樹脂を溶解させるために有機溶剤を使用するため環境汚染等の問題も有している。 更に、製造されたスピーカは、車洗浄用シャンプー水溶液に対する防水性が不十分であるという問題も有している。
- [0005] これらの問題点に対して特許文献1では、水系で末端にフッ素基をもつ合成樹脂を 定着させた紙パルプを用いて抄紙する方法が提案されている。 しかしながら、車洗浄用シャンプー水溶液に対する防水性が不十分であるという問題を未だ解決するに至っていない。
- [0006] そのため、製造が簡易で、環境汚染がなく、更に車洗浄用シャンプー水溶液に対する防水性が十分に発揮されるスピーカが求められている。

特許文献1:日本国特開平5-183985号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記問題点に鑑み、製造が簡易で、環境汚染がなく、更に車洗浄用シ

ャンプー水溶液に対する防水性が十分に発揮されるスピーカを提供することを課題 とする。

# 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、有機溶媒でしか溶解できなかったフッ素系樹脂をエマルジョン化することにより水系で防水加工できること及び水系における加工で、少なくとも、撥水層と、撥油層と、バインダー層とを有する紙パルプを抄紙することにより、車洗浄用シャンプー水溶液に対する防水性が十分に発揮されることを見いだし、本発明を完成するに至った。
- [0009] 即ち、本発明は、紙パルプの懸濁液中でワックス系エマルジョンを用いて、該紙パルプ表面にワックスを含んでなる撥水層を形成させ、次いで該懸濁液中でロジン系サイズ剤或いはアルキルケテンダイマー系サイズ剤を用いて、該撥水層表面にロジン或いはアルキルケテンダイマーを含んでなるバインダー層を形成させ、更に該懸濁液中でフッ素系樹脂エマルジョンを用いて、該バインダー層表面にフッ素系樹脂を含んでなる撥油層を形成させた後、抄紙成型し加熱乾燥した防水振動板が用いられてなることを特徴とするスピーカを提供する。

# 発明の効果

[0010] 本発明に係るスピーカは、雨水等は勿論、車洗浄用シャンプー水溶液に対する防水性に優れている。即ち、通常、車洗浄用シャンプーには、界面活性剤の他に撥水層のワックスを溶解する低級アルコールが含まれているが、表面にあるフッ素系樹脂の撥油層が該低級アルコールの侵入を阻害するため、該撥水層が低級アルコールに溶かされる虞がない。

本発明に係るスピーカは、水系での抄紙後に別途、油系での処理を行うことなく防水性のスピーカを製造できるので、製造が簡易であり、また有機溶媒を使用することがないため環境汚染の問題がない。

# 発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明に係るスピーカの実施形態について説明する。
- [0012] 本発明に係るスピーカは、紙パルプの懸濁液中でワックス系エマルジョンを用いて、該紙パルプ表面にワックスを含んでなる撥水層を形成させ、次いで該懸濁液中でロ

ジン系サイズ剤或いはアルキルケテンダイマー系サイズ剤を用いて、該撥水層表面 にロジン或いはアルキルケテンダイマーを含んでなるバインダー層を形成させ、更に 該懸濁液中でフッ素系樹脂エマルジョンを用いて、該バインダー層表面にフッ素系 樹脂を含んでなる撥油層を形成させた後、抄紙成型し加熱乾燥した防水振動板が 用いられてなるものである。

- [0013] 以下、本発明に係るスピーカの製造において用いられる原料及び薬剤について説明する。
- [0014] 防水振動板の製造に用いられる紙パルプとしては、洋パルプ(NUKP(針葉樹の 未晒クラフトパルプ)、NBKP(針葉樹の晒クラフトパルプ))等が主に用いられる。 尚、該洋パルプに例えばSPパルプ(亜硫酸パルプ)、和紙パルプ、天然繊維、化 学繊維等を補助的に加えて用いることもできる。
- [0015] 撥水層を形成させる撥水剤として用いられるワックス系エマルジョンは、ワックスを乳化したものであり、ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス、ライスワックス、モンタンワックス、セレシンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム、フィシャー・トリブッシュワックス、ポリエチレンワックス、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、硬化ひまし油、流動パラフィン、ステアリン酸アミドなどが用いられる。

中でも融点40~90℃のパラフィンワックスを強制乳化させたカチオン性ワックス系 エマルジョンが好ましい。

ワックス系エマルジョンを調製する方法は公知の方法でよく、例えば、ワックス、樹脂 及び流動化剤を共有加熱するか又は混合後加熱することにより溶融させる。

樹脂としては、例えば、ロジン、マレイン化ロジンやフマル化ロジンなどのロジンのエステル化物、ポリブテン、石油樹脂などが用いられ、なかでも、ロジン、ロジンのエステル化物、ポリブテンなどが賞用される。流動化剤としては、例えば、多価アルコール、多価アルコールのエステル化物などが用いられる。溶融後は、有機アミン、アンモニア、界面活性剤、スチレンーマレイン酸共重合体などを添加して乳化させることによりワックス系エマルジョンが得られる。

尚、ワックス系エマルジョンは、1種又は2種以上が混合して用いられてもよい。

該撥水剤の添加量(固形分の量)は、パルプの絶乾重量に対して3~15重量%、 好ましくは5~10重量%である。

撥水剤を上記範囲で添加することにより、成型品であるスピーカに防水性をもたせることができる。

[0016] 撥油層を形成させる撥油剤としては、フッ素系樹脂エマルジョン、末端にフッ素基を持つ合成樹脂エマルジョンから選ばれる1種又は2種以上を混合して用いることができる。

尚、樹脂エマルジョンとは、エマルジョン重合あるいは強制乳化などにより調整された水性媒体中に分散した樹脂粒子の集合体あるいは分散液そのものをいう。

前記フッ素系樹脂エマルジョンを構成するフッ素系樹脂としては、フルオロアルキル基を含んだビニルモノマーの単独重合体あるいは他のモノマーとの共重合体や、フルオロ基が主鎖に結合した種々の高分子などが挙げられる。

特に、フッ素系樹脂エマルジョンとしては、パーフルオロアクリレート共重合物エマルジョンを用いることが好ましい。

該撥油剤の添加量(固形分の量)は、パルプの絶乾重量に対して0.2~10重量%、好ましくは0.5~3重量%である。

撥油剤を上記範囲で添加することにより、成型品であるスピーカに車洗浄用シャンプー水溶液に含まれる界面活性剤や低級アルコールに対する耐性をもたせることができる。

- [0017] バインダー層を形成させるバインダー剤としては、ロジン系サイズ剤、合成高分子サイズ剤から選ばれる1種又は2種以上を混合して用いることができる。
  - 尚、ロジン系サイズ剤としては、ロジンのカリウム塩を用いることが好ましい。
- [0018] 前記ロジン系サイズ剤は、ロジン物質が水中に溶解または分散していればよく、アルカリで中和した水溶液型ロジン系サイズ剤、または各種界面活性剤もしくは水溶性高分子で乳化してなるエマルジョン型ロジン系サイズ剤を包含する。ここで、ロジン物質としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、水素化ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、アルデヒド変性ロジン、ロジンエステル等のロジン類、更には該ロジン類とアクリル酸、無水マレイン酸、フマール酸、イタコン酸等のα、β-不飽和カルボン

酸との反応物を例示できる。エマルジョン型ロジン系サイズ剤に使用する界面活性剤または水溶性高分子としては、前記ロジン物質のアルカリ中和物、アルキルベンゼンスルホン酸塩、モノアルキル硫酸エステル塩、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸エステル塩、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、スチレン類や(メタ)アクリル酸低級アルキルエステル等の疎水性単量体と(メタ)アクリル酸などのアニオン性単量体との共重合体、シェラック、カゼイン等が挙げられる。

[0019] 前記合成高分子サイズ剤としては、アルキルケテンダイマー系サイズ剤を挙げることができる。

前記アルキルケテンダイマー系サイズ剤は、通常、炭素数6~24程度の対応する 飽和の脂肪酸クロライドを、トリエチルアミン等の塩基で処理して2量化することにより 製造されるアルキルケテンダイマーを乳化することにより製造することができる。

[0020] 前記アルキルケテンダイマーは、式(1)で示されるものである。

### [0021] [化1]

[0022] 式(1)で示されるアルキルケテンダイマーにおいて、R1およびR2は炭素数6~24 の炭化水素基である。

炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基などが挙げられ、アルキル基としては、例えばヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、イソテトラデシル基、ペンタデシル基、イソペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、イソヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イソノナデシル基、エイコシル基、イソエイコシル基、ヘン

イコシル基、イソヘンイコシル基、ドコシル基、イソドコシル基、トリコシル基、イソトリコシル基、テトラコシル基、イソテトラコシル基が挙げられる。また、アルケニル基としては、テトラデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、エイコセニル基、ドコセニル基などが挙げられる。

これらのうち、好ましくは炭素数が8~20、さらに好ましくは炭素数10~18の炭化水素基である。炭素数が6未満の場合は調製直後のサイズ度が不良であり、炭素数が24を超える場合は組成物が増粘、ゲル化し、サイズ性が低下するため好ましくない。

[0023] 前記バインダー剤の添加量(固形分の量)は、パルプの絶乾重量に対して0.5~9 重量%、好ましくは1~4重量%である。

バインダー剤を上記範囲で添加することにより、撥水層と撥油層とのつなぎの役割を果たす。

- [0024] 前記撥水剤、前記撥油剤及び前記バインダー剤の好ましい組み合わせとしては、 撥水剤としてカチオン性パラフィンワックスエマルジョン、撥油剤としてパーフルオロア クリレート共重合物エマルジョン、バインダー剤としてロジン系或いはアルキルケテン ダイマー系の組み合わせが好ましい。
- [0025] 本発明に係るスピーカの製造方法について説明する。

本発明に係るスピーカは、防水振動板を用いて製造される。

該防水振動板は、紙パルプの懸濁液中でワックス系エマルジョンを用いて、該紙パルプ表面にワックスを含んでなる撥水層を形成させ、次いで該懸濁液中でロジン系サイズ剤を用いて、該撥水層表面にロジンを含んでなるバインダー層を形成させ、更に該懸濁液中でフッ素系樹脂エマルジョンを用いて、該バインダー層表面にフッ素系樹脂を含んでなる撥油層を形成させた後、抄紙成型し加熱乾燥する製造方法で得られる。

以下、該防水振動板の製造方法について説明する。

[0026] まず、水媒体中に紙パルプを加え、攪拌し、紙パルプ懸濁液を調整する。 該紙パルプ懸濁液中に、該パルプを染色する染料、例えばアゾ系直接染料等を加 えて染色し、染色された色を定着させるために定着剤(FIX)を加える。なお、染色す る工程は、行っても行わなくてもよい。

次いで、該紙パルプに耐水性を持たせる水溶性樹脂等を加える処理を行い、該紙パルプにある程度の耐水性をもたせる。かかる処理によりある程度の耐水性を持つこととなるが十分な防水性を持つまでには至っていない。

[0027] 次いで、前記紙パルプの懸濁液に所定の濃度に調整したカチオン性パラフィンワックスエマルジョンの撥水剤を加える。

該撥水剤を加えることにより該紙パルプの繊維の表面に該カチオン性パラフィンワックスエマルジョンの微粒子が付着して撥水層が形成される。

[0028] 前記撥水層が形成された紙パルプの懸濁液に所定の濃度に調整したロジン系サイズ剤を加えて該撥水層の表面にバインダー層を形成させる。

該バインダー層は、該撥水層と後述する撥油層とのつなぎの役割を果たすものである。

尚、ロジン系サイズ剤に代えて、アルキルケテンダイマー系サイズ剤が用いられても よい。

[0029] 前記バインダー層が形成された紙パルプの懸濁液に所定の濃度に調整したフッ素 系樹脂エマルジョン(撥油剤)を加えて該バインダー層の表面に撥油層を形成させる

該撥油剤を加えることにより該バインダー層の表面にフッ素系樹脂エマルジョンの 微粒子が付着して該撥油層が形成される。

即ち、水媒体中であっても、紙パルプの表面には、バインダー層が形成されている ため、該バインダー層の表面とフッ素系樹脂エマルジョンとの相互作用により、該フッ 素系樹脂エマルジョンがバインダー層の表面に付着することで撥油層が形成される。

[0030] 最後に該紙パルプ懸濁液にサイズ剤として硫酸バンド(硫酸アルミニウム)を加えて 抄紙原料液が得られる。

得られた抄紙原料液を振動板形状の抄紙網で抄紙成型して抄造成型中間品が得られる。

該抄造成型中間品は、水分を含んでいるため加熱することで水分を除去させる。

[0031] 前記加熱温度としては、50~250℃が好ましく、160~210℃がより好ましい。

50℃未満では、薬品の定着不良が起こる。

250℃を超えると薬品及びパルプの分解が起こる。

撥水層とバインダー層と撥油層とを形成させた紙パルプを加熱成型することにより、 紙パルプ繊維の一本一本に形成された前記各層が溶融した堅牢な被膜を形成する。

最表面の撥油層は、車洗浄用シャンプー水溶液に含まれる低級アルコール及び水 に対する耐性を有しており、低級アルコール及び水が侵入することを防止する。

下層部の撥水層は、更に水が侵入することを防止する。前記各層によって車洗浄用シャンプー水溶液に対しても十分な防水性を保つことができる。

[0032] 尚、抄紙原料液をコーン形の振動板の形状に成型した金網で抄造し、脱水した後、加熱した振動板の形状の雄雌金型中で圧力をかけて加熱加圧乾燥を行い、所望の形状の振動板の成型物とすることもできる。

前記加熱温度としては、50~250℃が好ましく、160~210℃がより好ましい。 前記圧力としては、2~5kg/cm² が好ましい。

[0033] 上記製造方法により得られた防水振動板を成形加工することでスピーカが製造される。

該スピーカは、優れた防水性を有する該防水振動板を用いているため、万一、スピーカに車洗浄用シャンプー水溶液がかかっても防水性が損なわれることがないため、スピーカから発せられる、音質、音量等が損なわれることもない。

# 実施例

- [0034] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、 以下の実施例に限定されるものではない。
- [0035] (吸水度測定試験の方法)

吸水度測定試験は、JIS P 8140(コップ法による吸水度測定)に準拠して行った。

[0036] (実施例1)

水媒体中で針葉樹の未晒クラフトパルプ(原料パルプ)をカナディアンフリーネス60 Occまで叩解し、所定の染料及び定着剤とサイズ剤を添加後、撥水剤としてカチオン 性パラフィンワックスエマルジョン(大和化学工業(株)製、「コートサイザーMS-365」 )を原料パルプの絶乾重量に対して5重量%添加して攪拌した。次に、バインダー剤としてロジンのカリウム塩(ハリマ化成(株)製、「ハーサイズーL-50」)を原料パルプの絶乾重量に対して1重量%添加して攪拌した。更に、撥油剤としてパーフルオロアクリレート共重合物エマルジョン(大和化学工業(株)製、「コートサイザーDCF」)を原料パルプの絶乾重量に対して0.5重量%添加して攪拌した。次に、所定量の硫酸バンド(硫酸アルミニウム)をパルプ液に加えて攪拌した。

このスラリーをコーン形の振動板の形状に成型した金網で抄造し、脱水した後、18 0℃に加熱した振動板の形状の雄雌金型中で3.5kg/cm²の圧力をかけて加熱加圧乾燥を行い、所望の形状の振動板の成型物を得た。

得られた成型物の吸水度を前記吸水度測定試験方法を用いて測定した。その結果、吸水度は、150であった。

#### [0037] (実施例2)

撥水剤としてカチオン性パラフィンワックスエマルジョン(大和化学工業(株)製、「コートサイザーMS-365」)を原料パルプの絶乾重量に対して3.6重量%、バインダー剤としてロジンのカリウム塩(ハリマ化成(株)製、「ハーサイズーL-50」)を原料パルプの絶乾重量に対して0.6重量%、撥油剤としてパーフルオロアクリレート共重合物エマルジョン(大和化学工業(株)製、「コートサイザーDCF」)を原料パルプの絶乾重量に対して0.9重量%用いた以外実施例1と同様の操作を行い、振動板の成型物を得た。

得られた成型物の吸水度を前記吸水度測定試験方法を用いて測定した。その結果、吸水度は、165であった。

#### [0038] (実施例3)

撥水剤としてカチオン性パラフィンワックスエマルジョン(大和化学工業(株)製、「コートサイザー MS-365」)を原料パルプの絶乾重量に対して3.6重量%、バインダー剤としてアルキルケテンダイマー(大和化学工業(株)製、「ダイマー S-20」)を原料パルプの絶乾重量に対して0.6重量%、撥油剤としてパーフルオロアクリレート共重合物エマルジョン(大和化学工業(株)製、「コートサイザー DCF」)を原料パルプの絶乾重量に対して0.9重量%用いた以外実施例1と同様の操作を行い、振動板

の成型物を得た。

得られた成型物の吸水度を前記吸水度測定試験方法を用いて測定した。その結果、吸水度は、160であった。

### [0039] (実施例4)

撥水剤としてカチオン性パラフィンワックスエマルジョン(大和化学工業(株)製、「コートサイザーMS-365」)を原料パルプの絶乾重量に対して6.0重量%、バインダー剤としてロジンのカリウム塩(ハリマ化成(株)製、「ハーサイズーL-50」)を原料パルプの絶乾重量に対して1.2重量%、撥油剤としてパーフルオロアクリレート共重合物エマルジョン(大和化学工業(株)製、「コートサイザーDCF」)を原料パルプの絶乾重量に対して2.0重量%用いた以外実施例1と同様の操作を行い、振動板の成型物を得た。

得られた成型物の吸水度を前記吸水度測定試験方法を用いて測定した。その結果、吸水度は、125であった。

### [0040] (実施例5)

撥水剤としてカチオン性パラフィンワックスエマルジョン(大和化学工業(株)製、「コートサイザーMS-365」)を原料パルプの絶乾重量に対して6.0重量%、バインダー剤としてアルキルケテンダイマー(大和化学工業(株)製、「ダイマー S-20」)を原料パルプの絶乾重量に対して1.2重量%、撥油剤としてパーフルオロアクリレート共重合物エマルジョン(大和化学工業(株)製、「コートサイザーDCF」)を原料パルプの絶乾重量に対して2.0重量%用いた以外実施例1と同様の操作を行い、振動板の成型物を得た。

得られた成型物の吸水度を前記吸水度測定試験方法を用いて測定した。その結果、吸水度は、130であった。

#### 「0041] (比較例1)

針葉樹の未晒クラフトパルプ(原料パルプ)に、実施例1と同量の所定の染料及び 定着剤とサイズ剤を添加後、撥油剤としてパーフルオロアクリレート共重合物エマル ジョンを原料パルプの絶乾重量に対して0.5重量%添加して攪拌した。次に、バイン ダー剤としてロジンのカリウム塩を原料パルプの絶乾重量に対して1重量%添加して 攪拌した。更に、撥水剤としてカチオン性パラフィンワックスエマルジョンを原料パルプの絶乾重量に対して5重量%添加して攪拌した。次に、実施例1と同様に硫酸バンド(硫酸アルミニウム)をパルプ液に加えて攪拌した。

以下、実施例1と同様の方法を用いて振動板の成型物を得た。

得られた成型物の吸水度を前記吸水度測定試験方法を用いて測定した。その結果、吸水度は、175であった。

## [0042] (比較例2)

針葉樹の未晒クラフトパルプ(原料パルプ)に、実施例1と同量の所定の染料及び定着剤とサイズ剤を添加後、バインダー剤としてロジンのカリウム塩を原料パルプの絶乾重量に対して1重量%添加して攪拌した。次に、撥油剤としてパーフルオロアクリレート共重合物エマルジョンを原料パルプの絶乾重量に対して0.5重量%添加して攪拌した。次に、実施例1と同様に硫酸バンド(硫酸アルミニウム)をパルプ液に加えて攪拌した。

以下、実施例1と同様の方法を用いて振動板の成型物を得た。

得られた成型物の吸水度を前記吸水度測定試験方法を用いて測定した。その結果、吸水度は、285であった。

#### [0043] (比較例3)

針葉樹の未晒クラフトパルプ(原料パルプ)に、実施例1と同量の所定の染料及び定着剤とサイズ剤を添加後、撥水剤としてカチオン性パラフィンワックスエマルジョンを原料パルプの絶乾重量に対して5重量%添加して攪拌した。次に、バインダー剤としてロジンのカリウム塩を原料パルプの絶乾重量に対して1重量%添加して攪拌した。次に、実施例1と同様に硫酸バンド(硫酸アルミニウム)をパルプ液に加えて攪拌した。。

以下、実施例1と同様の方法を用いて振動板の成型物を得た。

得られた成型物の吸水度を前記吸水度測定試験方法を用いて測定した。その結果、吸水度は、388であった。

[0044] 実施例1〜比較例3で用いた薬剤の投入順と投入量及び吸水度測定の結果を表1にまとめた。

#### [0045] [表1]

投入順序	撥水剤	バインダー剤(*1)	撥油剤	吸水度測定
実施例1	5重量%	1重量%	0. 5重量%	150
投入順序	撥水剤	バインダー剤(*1)		吸水度測定
実施例2	3.6重量%	0.6重量%	0. 9重量%	165
10 7 W	126 1 44			
投入順序	撥水剤	バインダー剤(*2)	撥油剤	吸水度測定
実施例3	3.6重量%	0.6重量%	0. 9重量%	160
	I too t state			
投入順序	撥水剤	バインダー剤(*1)	撥油剤	<u></u>
実施例4	6.0重量%	1. 2重量%	2. 0重量%	125
사다. 그 이곳 않는	130 1, 4-1		136 5 1 447	
投入順序	撥水剤	バインダー剤(*2)	撥油剤	吸水度測定
実施例5	6.0重量%	1. 2重量%	2. 0重量%	130
机工匠	126 47 491	1 .	136 1 4.1	
投入順序	撥油剤	バインダー剤(*1)	撥水剤	吸水度測定
比較例1	0. 5重量%	1重量%	5重量%	175
+10. 3. WB (幸	T	・ミスン・ボー 女化・ハ	428 ht 40	mil ale me voice
投入順序	<del></del>	バインダー剤(*1)	<u> </u>	吸水度測定
上較例2		1重量%	0. 5重量%	285
投入順序	松业文	1 ( 1 ) . F = \$11(1,11)		ntt de cir voi e
	撥水剤	バインダー剤(*1)		吸水度測定
比較例3	5重量%	1重量%	l	388

- \*1:ロジン系サイズ剤
- \*2:アルキルケテンダイマー系サイズ剤

#### 「0046」(吸水度測定試験の結果)

投入順序を入れ替えた比較例1では、実施例1と比較して約15%吸水度があがり、防水性が低下した。

また、撥水剤を添加しなかった比較例2では、実施例1と比較して約2倍近く吸水度があがり、防水性が低下した。

撥油剤を添加しなかった比較例3では、実施例1と比較して約2.5倍近く吸水度が あがり、防水性が低下した。

更に、実施例4、5においては、吸水度が150以下を示しており、強力な耐水性能 を発揮することを確認した。

#### [0047] (性能評価試験)

直径7cmの円筒の底に実施例1〜比較例3で作製した振動板を密着固定する。 該円筒に10cmの深さまで車洗浄用シャンプー5wt%水溶液を加え、底からの液 漏れのないことを確認後、72時間放置した。液滴の浸透、漏れがないかの確認を目 視にて行った。

その結果、72時間放置しても実施例1~5で作製した振動板からの液漏れはなかった。

尚、比較例1~3では、液漏れが確認された。

# 請求の範囲

- [1] 紙パルプの懸濁液中でワックス系エマルジョンを用いて、該紙パルプ表面にワックスを含んでなる撥水層を形成させ、次いで該懸濁液中でロジン系サイズ剤或いはアルキルケテンダイマー系サイズ剤を用いて、該撥水層表面にロジン或いはアルキルケテンダイマーを含んでなるバインダー層を形成させ、更に該懸濁液中でフッ素系樹脂エマルジョンを用いて、該バインダー層表面にフッ素系樹脂を含んでなる撥油層を形成させた後、抄紙成型し加熱乾燥した防水振動板が用いられてなることを特徴とするスピーカ。
- [2] 紙パルプの懸濁液中でワックス系エマルジョンを用いて、該紙パルプ表面にワックスを含んでなる撥水層を形成させ、次いで該懸濁液中でロジン系サイズ剤或いはアルキルケテンダイマー系サイズ剤を用いて、該撥水層表面にロジン或いはアルキルケテンダイマーを含んでなるバインダー層を形成させ、更に該懸濁液中でフッ素系樹脂エマルジョンを用いて、該バインダー層表面にフッ素系樹脂を含んでなる撥油層を形成させた後、抄紙成型し加熱乾燥することを特徴とする防水振動板の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

			PCT/JP20	04/019214			
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> H04R7/02							
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
B. FIELDS SEARCHED							
Int.Cl	nentation searched (classification system followed by cla H04R7/02		,				
Jitsuyo Kokai Ji	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005						
Electronic data b	ase consulted during the international search (name of d	lata base and, where pract	icable, search tern	ns used)			
C. DOCUMEN	ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT			····			
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the relevant p	passages	Relevant to claim No.			
А	JP 2000-115885 A (Onkyo Corp 21 April, 2000 (21.04.00), Full text; all drawings (Family: none)	-),		1-2			
A	JP 4-324798 A (Matsushita Electric 1-2 Industrial Co., Ltd.), 13 November, 1992 (13.11.92), Full text; all drawings (Family: none)						
A	JP 63-7000 A (Pioneer Electro Mogami Denki Kabushiki Kaisha 12 January, 1988 (12.01.88), Full text; all drawings (Family: none)			1-2			
Further do	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family	annex.				
* Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  Date of the actual completion of the international search  24 February, 2005 (24.02.05)		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  "&" document member of the same patent family  Date of mailing of the international search report  15 March, 2005 (15.03.05)					
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer					
Japanese Patent Office		Telephone No.					

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))		,		
Int. C1' H04R7/02	·			
   B. 調査を行った分野	·			
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))				
		•		
Int. C1 <sup>7</sup> H04R7/02				
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		•		
日本国実用新案公報 1922-1996年				
日本国公開実用新案公報 1971-2005年				
日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年				
日本国关州初采豆踩公和 1990 2000年				
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、	調査に使用した用語)	. *		
,				
C. 関連すると認められる文献		1		
引用文献の	- 12. N 10. N 1	関連する		
カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	ときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号		
A JP 2000-115885 A(オンキョー株式会	社) 2000. 04. 21	1-2		
全文、全図 (ファミリーなし)	, ,,			
A JP 4-324798 A(松下電器産業株式会社	生) 1992, 11, 13	1-2		
全文、全図 (ファミリーなし)				
A JP 63-7000 A(パイオニア株式会社,	最上電機株式会社)1988.01.12	1-2		
全文,全図 (ファミリーなし)				
41				
· -				
C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	<b>」紙を参照。</b>		
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表	ナルたで許った。て		
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの	出願と矛盾するものではなく、			
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日	の理解のために引用するもの			
以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、			
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考え			
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 文献(理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、 上の文献との、当業者にとって			
「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献	よって進歩性がないと考えられ			
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献				
	同時を記し本土の サークスペンドロ			
国際調査を完了した日 24.02.2005	国際調査報告の発送日 5. 3. 20	05		
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	5C 7254		
日本国特許庁(ISA/JP)	松澤福三郎	1204		
郵便番号100-8915				
東京都千代田区霞が関三丁目 4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3540		